Ueber das Verhalten

von

3-Nitroparakresol zu Schwefelsäure.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Fritz Rennebaum
aus Nürnberg.

Referent: Prof. Dr. G. Schultz.
Korreferent: Prof. Dr. W. Muthmann.

AGAD.
LUND. BAT.
BIBL.

BAMBERG
Gedruckt in der Handelsdruckerei (M. R. SCHULZ)
1906.

Einleitung.

Mit dem Namen Kresol hat man früher nicht eine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch isomerer Körper bezeichnet.

Ein Kresol ist zuerst von Städler[1] im Kuhharn entdeckt worden. Später fand man, dass sich Kresol bei der Fäulnis des Eiweisses bildet. Williamson und Fairlie haben Kresole auch im Steinkohlenteer[2] aufgefunden. Duclos[3], dessen Beobachtungen von Marasse[4] und anderen Chemikern bestätigt worden sind, hat gezeigt, dass Kresol im Buchenholzteer ebenfalls vorkommt.

Das Verdienst, Kresole zuerst auf künstlichem Wege hergestellt zu haben, gebührt den Chemikern Griess und Wurtz. Ersterer erhielt Kresol durch Kochen des salpetersauren Diazotoluols mit Wasser,[5] letzterer durch Schmelzen von toluolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat.[6]

Vollkommen Licht in die Natur der jetzt bekannten 3 Kresole zu bringen, gelang jedoch erst Engelhardt und Latschinoff,[7] die sich eingehend mit der Herstellung von Kresolen beschäftigten, und die auch die Eigenschaften dieser Verbindungen genau studierten.

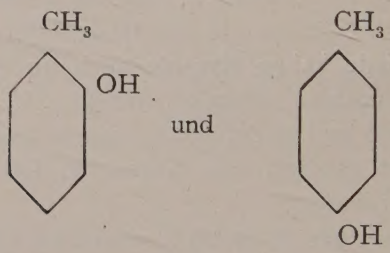
Diese Forscher gingen nämlich von dem Gedanken aus, dass, nachdem durch die Gelehrten Hübner,

---

1) A, 77, 17. 2) A, 92, 319. 3) A, 109, 136. 4) A 152, 59. 5) J. 1866, 458. 6) A 149, 121.

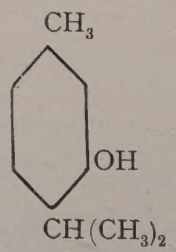
Körner, Rosenstiehl und Beilstein die Existenz zweier Bromtoluole, Nitrotoluole und zweier Toluidine bewiesen war, auch zu erwarten sei, dass sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol ebenfalls 2 isomere Toluolsulfosäuren bilden, die ihrerseits 2 isomere Kresole geben müssen.

Ihre angestellten Versuche zeigten nun tatsächlich, dass sich beim Erwärmen von reinem Toluol mit Nordhäuser Schwefelsäure 2 schon durch ihre Kristallform verschiedene Sulfosäuren bilden, aus welchen sich durch Schmelzen mit Kalihydrat zwei isomere Verbindungen, nämlich, wie sie dieselben bezeichneten „α und β Kresol" herstellen liessen:



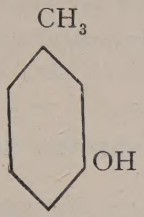
Das β Kresol erhielten sie allerdings nicht vollkommen rein, da das β toluolsulfosaure Kalium durch α Sulfosäure verunreinigt war.

Das γ-Kresol stellten sie durch Erwärmen von Thymol



mit Phosphorsäureanhydrid dar. Thymol zersetzt sich nämlich unter Entwicklung von reinem Propylen C_3H_6 und Bildung einer dicken, etwas gelblichen

Masse, die beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat γ-Kresol gibt.



Von da ab wurde verschiedentlich daran gearbeitet, verbesserte Methoden zur Herstellung von Kresolen zu erhalten.

Schliesslich zeigte sich, dass man (nach der jetzigen Benennungsweise) p- und o-Kresol am besten aus p- und o-Toluidin nach dem von V. Meyer und Ambühl [8] modifizierten Griess'schen Verfahren durch Erhitzen wässeriger Lösungen der schwefelsauren Toluidine mit Kaliumnitrit darstellt.

Das m-Kresol wird zweckmässig auf dem von Engelhardt und Latschinoff angegenbem Weg aus Thymol [9] bereitet.

Die Hauptmenge aller Kresole wird jedoch auf technischem Wege aus dem Steinkohlenteer, welcher alle 3 Isomeren enthält, gewonnen und zwar besteht das aus diesem erzielte rohe Kresol aus

ca. 40 % m-Kresol,
35 % o- „
25 % p- „

Ueber die ausführliche Gewinnung und Trennung der 3 Kresole aus dem Mittellauf bei der Destillation des Steinkohlenteers gibt G. Schultz [10] die nähere Auskunft.

---

[8]) B. 7, 1074.
[9]) D.R.P. No. 81484 Kalle u. Co.).
[10]) Schulz: Die Chemie des Steinkohlenteers I. Bd.

Die auf letztere Weise gewonnenen Kresole dienen in der Hauptsache als Desinfektionsmittel. in Schmierseife gelöst bilden sie das bekannte Lysol. Eine grosse Menge wird zum Imprägnieren der Eisenbahnschwellen benutzt.

Eigenschaften der Kresole.

Name	Schmelzp.	Siedep.	spez. Gew.	Löslichk.
o-Kresol	30°	190,8°	1,0578	Alkohol od. Aether
m-Kresol	+3—4°	202,8°	1,0498	„
p-Kresol	36°	201,8°	1,0522	„

In ihren übrigen Eigenschaften charakterisieren sich die Kresole vollkommen als zu den Phenolen gehörig. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ist durch Metalle, Alkohol und Säureradikale vertretbar, die Leichtigkeit der Bildung von Substitutionsprodukten haben sie mit ihnen gemeinsam und mit Eisenchlorid geben sie die charakteristisch gefärbten Lösungen u. a. m.

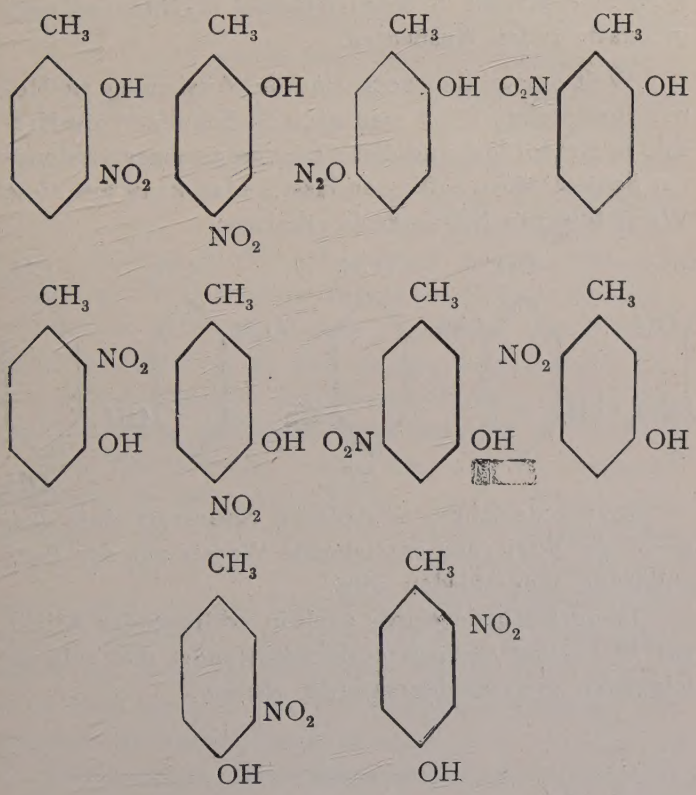
Verhalten von Kresol zu Salpetersäure.

Betrachten wir das Verhalten von Salpetersäure zu Phenol und Kresol, so finden wir, dass nach Hofmann und Frizsche [11] verdünnte Salpetersäure schon in der Kälte auf Phenol einzuwirken vermag und zwar unter Bildung von hauptsächlich p-Nitrophenol, bei niederer Temperatur und o-Nitrophenol bei höherer. Lassen wir jedoch verdünnte Salpetersäure unter den gleichen Umständen auf die Kresole einwirken, so sollen zwar nach Duclos[12] Nitrokresole entstehen, allein, wie A. W. Hoffmann und W. v. Mil-

[11]) A 103, 347 und 110, 150.
[12]) A 109, 135.

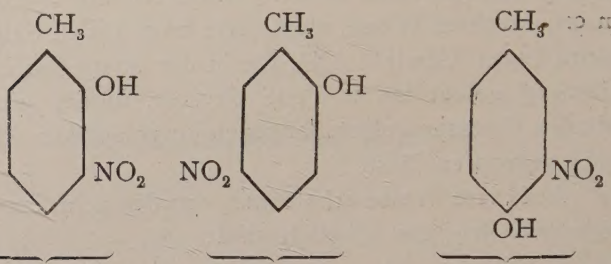
ler [13] nachwiesen, kommt man durch direkte Nitrierung der Kresole mit Salpetersäure nicht recht zum Ziel. Jedoch verläuft nach diesen Forschern die Nitrierung in erwünschter Weise, wenn man zu 3 Teilen Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4), die in der doppelten Menge Eisessig gelöst ist, 2 Teile Kresole, in der gleichen Menge Eisessig gelöst, langsam unter starker Abkühlung zutropfen lässt.

Auf diese Weise erhält man von den zehn isomeren Nitrokresolen, die möglich sind:



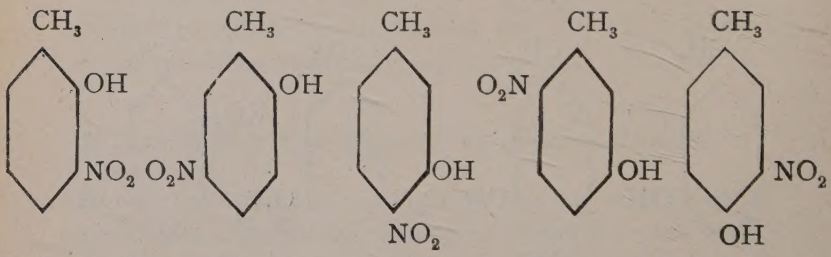
[13]) B. 14, 567.

neben einem Dinitrokresol 3 Mononitrokresole, nämlich:



3-Ntitro-o Kresol 5-Nitro-o Kresol 3-Nitro-p Kresol in relativ guten Ausbeuten.

Weit besser aber noch sind die Ausbeuten an Mononitrokresolen, wenn man nach G. Schultz [14] die Kresole in Benzol löst und diese Lösung zu einer verdünnten Salpetersäure zufliessen lässt. Man kann auf diese Weise folgenre Nitrokresole erhalten:



Dieses Verfahren ist dadurch verbessert, dass das durch die Nitrierung entstehende Wasser aus der Benzollösung abgeschieden wird.

Diese Methode wurde auch in vorliegender Arbeit zur Nitrierung des p-Kresols angewendet und soll im folgenden genauer beschrieben werden.

---

[14]) Schulz: die Chemie des Steinkohlenteers 3 Aufl. I, Bd. S. 302.

Experimenteller Teil.

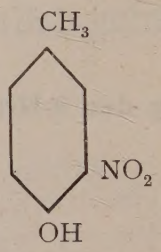
Herstellung des 3-Nitro-p-Kresols.

100 g, des auf seine Reinheit durch Schmelzpunktsbestimmung (36°) geprüften festen p-Kresols wurden in 200 g Benzol gelöst und ungefähr innerhalb einer Stunde, unter stetem Umschütteln und Kühlen mit Wasser zu 300 g Salpetersäure (1:1) fliessen lassen. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde während der Operation auf ca. 20° gehalten. Nach beendeter Nitrierung wurde das Gemisch noch eine Viertelstunde tüchtig geschüttelt, hierauf in einen Scheidetrichter gebracht, und die sich unten befindende Rückstandssäure abfliessen lassen. Letztere wurde nicht weiter verarbeitet, da sich zeigte, dass dieselbe nur sehr geringe Mengen Nitrokresol enthielt, dessen Gewinnung durch Aussalzen nicht lohnt.

Die Benzollösung wurde nun mit Wasserdampf destilliert, die erste benzolhaltige Fraktion für sich aufgefangen, mit Natronlauge übersättigt, wodurch das in Benzol unlösliche Natriumsalz des Nitrokresols ausgefällt wird und mit Dampf vom Benzol befreit; das zurück gebliebene Natriumsalz des p-Nitrokresols wurde mit Salzsäure angesäuert, das hiedurch regenerierte Nitrokresol mit der Hauptfraktion vereinigt und mit ihr vollständig übergetrieben.

Das in fester Form überdestillierende Nitrokresol wurde auf dem Tonteller abgepresst und aus Alkohol umkristallisiert. Die dadurch erhaltenen, sehr schönen, goldgelben Nadeln hatten den Schmelzpunkt 33,5°,

waren in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und mithin identisch mit dem von Wagner,[1] Neville und Winther.[2] Armstrong und Thorpe[3] und Städel[4] hergestellten 3 Nitro-p-Kresol.



Die Gesamtausbeute betrug 126 g d. i. 89 %. Im Destillationskolben blieb ein rotbraunes Harz[5] zurück, welches beim Erkalten zu einer pechartigen Masse erstarrte; wahrscheinlich enthielt es das mit Wasserdampf sehr schwer flüchtige 3,5 Dinitroparakresol, wenigstens wurden durch mehrmaliges Auskochen des Peches mit Alkohol aus letzterem durch Auskristallisieren rotbraune, stickstoffhaltige Blättchen gewonnen, die sich aber leider trotz mehrmaligem Umkristallisieren nicht vollkommen rein erhalten liessen.

Da die Wasserdampfdestillation nur sehr langsam von statten geht, konnten an einem Arbeitstag nicht mehr als 100 g Kresol zu Nitrokörper verarbeitet werden.

Verhalten von Schwefelsäure zu 3-Nitro-p-Kresol.

Die ursprüngliche Aufgabe der vorliegenden Arbeit war nun 3-Nitro-p-Kresol zu sulfurieren, die etwa resultierende Nitrokresolsulfosäure durch Reduktion in

---

[1]) B 7, 537. [2]) B 15. 2983. [3]) J 1876, 452. [4]) A 217, 53
[5]) B 14, 567 A. W. Hofmann.

eine entsprechende Amidokresolsulfosäure zu verwandeln; letztere hätte dann vielleicht durch Diazotierung und Kuppelung mit Phenolen und Aminen zur Herstellung von Farbstoffen dienen können.

Allein es zeigte sich, dass die Sulfuration von diesem Nitrokörper nach den bis jetzt allgemein üblichen Arbeitsmethoden nicht zu erreichen war, sondern dass, wenn Schwefelsäure auf diesen Körper überhaupt einwirkt, dies lediglich im zerstörenden Sinne geschieht. Dies soll nun im Folgenden ausführlich dargelegt werden.

Nachdem festgestellt war, dass 3-Nitro-p-Kresol von verdünnter Schwefelsäure weder in der Kälte, noch in der Wärme angegriffen wird, wurden die folgenden Sulfurationsversuche angestellt.

1. Versuch.

10 g des fein pulverisierten Nitrokresols wurden vorsichtig unter Kühlen mit Wasser in 40 g conc. Schwefelsäure gelöst und in einem Rundkolben mit Steigrohr auf dem Wasserbade allmählich auf ca. 80° erhitzt. Nach einiger Zeit jedoch trat explosionsartig Verkohlung des Reaktionsgemisches ein.

2. Versuch.

Die gleiche Menge des Nitroproduktes gelöst in 40 g conc. Schwefelsäure wurde nun in einem Kolben, der durch einen Kork, in welchem ein Chlorkalciumrohr steckte, verschlossen war, 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Als hierauf das Sulfurationsgemisch in Wasser gegossen wurde, schied sich unverändertes, gelbes Nitrokresol wieder aus.

3. Versuch.

Das 1. Verfahren mit conc. Schwefelsäure wurde wiederholt, jedoch wurde die Temperatur

nur sehr langsam gesteigert und Proben der schwefelsauren Lösung bei 40, 50 und 60° herausgenommen und in Wasser gegossen, es schied sich hiebei stets unverändertes Nitroprodukt aus.

4. Versuch.

5 g des pulverisierten Nitrokörpers wurden nun vorsichtig in 20 g rauchende Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt gelöst und diese Lösung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Als sie hierauf in Wasser gegossen wurde, trat vollkommene Lösung ein. Es war also anzunehmen, dass die Sulfuration gelungen war. Die überschüssige Schwefelsäure wurde nun in der Hitze mit Baryumcarbonat gefüllt, und zwar wurde so lange kohlensaurer Baryt eingetragen, bis die Lösung neutral reagierte. Der schwefelsaure Baryt wurde abgesaugt und aus dem Filtrat, das an die neue Säure gebundene Barium mit verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze gefällt und abfiltriert. Nachdem das Filtrat abgedampft war, blieb eine syrupartige Masse zurück, aus welcher sich auch nach Tage langem Stehen keine Kristalle abschieden. Der Syrup löste sich in der Wärme in Eisessig. Da die Säure selbst nicht kristallisiert zu erhalten war, wurde versucht, kristallisierte Salze derselben herzustellen. Allein, sowohl das Ba-, Ca- und Mg-Salz, als auch das Cu- und NH_4-Salz waren nicht zum Kristallisieren zu bringen. Auch die Kristallisationsversuche mit Pyridin, Chinaldin, p-Toluidin, β-Naphtylamin und Anilin misslangen. Die Hoffnung, durch Reduktion der Säure mit Zinnchlorür und Salzsäure vielleicht gleich die gewünschte kristallisierte Amidosulfosäure des Kresols zu erhalten, ging trotz wiederholter, sorgfältiger Versuche nicht in Erfüllung.

Ueberhaupt zeigte sich aus den Erscheinungen,

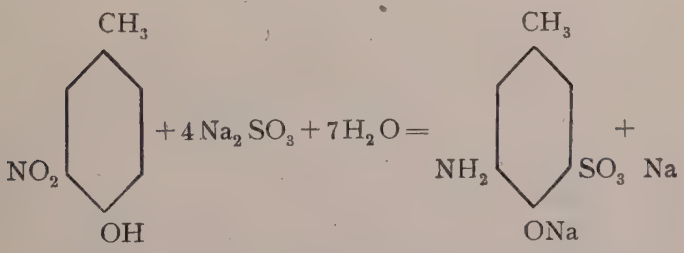
die bei der Reduktion auftraten, immer mehr, dass, obwohl eine qualitative Prüfung, des zur Trockene abgedampften Bariumsalzes, die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff ergeben hatte, man es trotzdem nicht mit einer Nitrosulfosäure zu tun haben könne.

5. Versuch.

Eine Auflösung von Nitrokresol in Schwefelsäurechlorhydrin verkohlte schon in der Kälte ziemlich stark, so dass von ihrer Anwendung abgesehen wurde.

6. Versuch.

Da die bisherigen Sulfurationsversuche zu keinem Resultat führten, wurde nun auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Schultz, die von R. Nietzki und G. Hellbach [6] angegebene Methode zur Sulfuration und Reduktion des m-Nitranilins auf dieses Nitrokresol in Anwendung gebracht. Zu diesem Zweck wurden entsprechend der folgenden Gleichung:



$$2\ Na_2SO_4 + NaHSO_3 + NaOH.$$

200 g neutrales Natriumsulfit in Wasser gelöst, die Lösung auf ein Wasserbad gesetzt und unter Turbinenrührung 30 g Nitrokresol zugegeben. Die Temperatur wurde auf ca. 60° gehalten. Nachdem

---

[6] B 29, 2448,

alles Nitrokresol in Lösung gegangen war, wurde noch ca. 12 Stunden gerührt. Als hierauf eine Probe der Lösung mit Salzsäure versetzt wurde, fiel unverändertes Nitrokresol wieder aus.

Eine gleiche Sulfitlauge wurde nun mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt, jedoch mit dem gleichen Erfolg. Der Rest der Sulfitlauge von der Turbinenrührung wurde nun in einem Bombenrohr eingeschmolzen und successive bis auf 200° erhitzt, beim Herausnehmen aus der Röhre zeigte sich, dass noch unverändertes Nitroprodukt vorhanden war. Damit wurden die Sulfurierungsversuche mit Natriumsulfit aufgegeben.

7. Versuch.

Da nur der Versuch mit rauchender Schwefelsäure eine Wesensänderung des Nitrokresols hervorgerufen hatte, wurde dieses Verfahren von neuem aufgegriffen, jedoch wurde eine wesentlich stärkere rauchende Schwefelsäure, nämlich eine mit 20% Anhydridgehalt verwendet.

Die jetzige Sulfurationsmethode soll nun detailliert beschrieben werden, da sie für das Folgende von einschlagender Bedeutung sein wird.

60 g fein pulverisiertes, aus Alkohol umkristallisiertes Nitrokresol wurden langsam und in kleinen Portionen, unter stetem Kühlen mit Wasser in 240 g dieser Säure eingetragen und durch fleissiges Umschütteln in Lösung gebracht. Es ist darauf zu achten, dass, so lange das Nitroprodukt nicht gelöst ist, das Sulfurationsgefäss offen bleibt, da sich während des Prozesses schweflige Säure entwickelt. Das gegen Ende der Reaktion dickflüssig werdende rotbraune Sulfurationsgemisch wurde nun mehrere Stunden sich selbst überlassen und hierauf unter Umrühren in einem Liter Wasser gelöst, hiebei entströmte der sich stark er-

hitzenden Lösung Kohlensäure und schweflige Säure. Die schwefelsaure Lösung wurde nun abgekühlt und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether von etwa noch unangegriffenem Nitrokresol befreit. Zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure wurde in der Hitze so lange mit Wasser angerührtes Bariumcarbonat zugegeben, bis die Lösung neutral reagierte, dies machte sich äusserlich schon durch intensives Grünfärben derselben bemerkbar. Der schwefelsaure Baryt wurde abgesaugt, mehrmals mit Wasser ausgekocht, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt war, und die vereinigten Filtrate in der Siedehitze, so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt bis alles Barium des gebildeten Bariumsalzes der neuen Säure ausgefällt war. (Umschlagen der grünen Lösung in rotbraun!) Das Bariumsulfat wurde abermals abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade ziemlich konzentriert und über Nacht stehen lassen.

Aus dieser Lösung hatten sich andern Tags rötlich-braun gefärbte, würfelförmige Kristalle abgeschieden, die auf den Tonteller gebracht und getrocknet, sich in Wasser, Eisessig, Essigäther, Alkohol und Azeton lösten, sie waren schwer löslich in Benzol, nicht aber in Aether und Chloroform. Aus den ersteren, organischen Lösungsmitteln kristallisierte der Körper sehr leicht in tafelförmigen, farblosen Kristallen. Die Ausbeute an reiner Säure betrug ca. 8 g.

Da die wässerige Lösung dieses Körpers stark sauer reagierte und mit Soda Kohlensäure entwickelte, musste vorerst angenommen werden, dass man es mit einer Nitrokresolsulfosäure zu tun habe, obwohl die farblosen Kristalle dies nicht glaubwürdig erscheinen liessen.

Die nächste Aufgabe war demnach, dies untrüglich festzustellen. Es wurde deshalb zunächst eine quali-

tative Prüfung der Säure auf Schwefel und Stickstoff vorgenommen.

Eine Probe der Säure wurde in einem Reagierröhrchen mit Natrium geglüht und die mit Wasser aufgenommene Schmelze mit Nitroprussidnatrium einerseits und mit Bleiacetat und Essigsäure andrerseits versetzt. Beide Proben ergaben die Abwesenheit von Schwefel. Auch die qualitative Prüfung obiger Lösung auf Stickstoff nach der Methode Lassaigne ergab die Abwesenheit desselben.

Um jedoch dieses überraschende Resultat nochmals bestätigt zu haben, wurden noch die üblichen quantitativen Bestimmungen von Schwefel nach Carius und von Stickstoff nach Dumas gemacht, jedoch ebenfalls mit negativem Erfolg.

Dieses nicht vorauszusehende Ergebnis veranlasste mich nun, die Sulfuration von 3-Nitro-p-Kresol aufzugeben und den erhaltenen neuen Körper genauer zu studieren. Zu diesem Zweck wurde nun die Säure nach dem beschriebenen Verfahren in grösseren Mengen hergestellt; dabei zeigte, dass bei Anwendung von 60 g Nitroprodukt und 240 g rauchender Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt sich ca. 8 g reine Säure erhalten liessen, und zwar kristallisierte dieselbe aus der stark konzentrierten Mutterlauge am schnellsten, wenn dieselbe noch eine Spur freie Schwefelsäure enthielt.

Es wurde auch versucht, aus der ursprünglichen wässerigen, schwefelsauren Lösung die Säure direkt mit Hilfe von Essigäther auszuschütteln, um die lästige und langwierige Fällung der Schwefelsäure zu vermeiden. Allein es zeigte sich, dass diese Arbeitsweise nicht kürzer und die Ausbeute an Säure sogar etwas hinter der Erstgenannten zurückbleibt.

Analyse der Säure.

Zur quantitativen Bestimmung der Elemente der Säure, welche der Sicherheit halber des öfteren ausgeführt wurde, wurde teils das aus Eisessig, teils jenes aus Alkohol mehrmals umkristallisierte, chemisch reine (Schmelzpunktsbestimmung!) Produkt verwendet.

Um etwa vorhandenes Kristallwasser festzustellen, wurde vorerst die fein puverisierte Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure stehen lassen. Der ermittelte Gewichtsverlust betrug 0,0002 g. Beim Erhitzen der Säure im Thermostaten auf 110° war kein weiterer Gewichtsverlust wahrzunehmen. Kristallwasser scheint also nicht vorhanden zu sein.

Nun wurden je ca. 0,25 g des Körpers, sowohl im gewöhnlichen Verbrennungsofen unter Anwendung von Kupferoxyd als Oxydationsmittel, als in dem von Dennstedt erfundenen Apparat unter Anwendung von Platinquarz als Kontaktsubstanz verbrannt.

Von den ausgeführten Analysen, die mit unbedeutenden Differenzierungen übereinstimmten, sei folgende angeführt:

Angewandte Substanzmenge 0,2650 g
erhaltene Menge Kohlendioxyd = 0,5227 g
erhaltene Menge Wasser = 0,124 g.

Diesen Zahlen entspricht ein Prozentgehalt an C = 53,79, an H = 5,25, an O = 40,96 %.

Berechnung der atomistischen Formel.

Aus obigen Zahlen berechnet sich, wie folgt, die nachstehende Formel für die Säure.

		dividiert durch D. M. G. der Elemente				dividiert durch die kleinste dieser Zalen		
% C	53,79	: 12	=	4,48	=	2,56	=	1,75
% X	5,25	: 1	=	5,25	=	2,56	=	2,05
% O	40,96	: 16	=	2,56	=	2,56	=	1,00.

Um ganze Zahlen zu erhalten, ist, wie ersichtlich, mit 4 zu multiplizieren, dabei ist das Mehr an H von 0,05 vernachlässigt, da man erfahrungsgemäss immer etwas H zu viel findet. Die einfachste atomistische Formel für die Säure ist demnach:

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}75 \cdot 4 = 7 \\ 2{,}00 \cdot 4 = 8 \\ 1{,}00 \cdot 4 = 4 \end{array}\right\} C_7 H_8 O_4$$

	% C	% H	% O
Die theoretischen Werte für			
für einen solchen Körper wären	53,84	5,12	41,04
Die gefundenen Werte sind	53,79	5,25	40,96

Versuche kristallisierte Metallsalze der Säure herzustellen,

um durch deren Analyse eine weitere Bestätigung der oben aufgestellten Formel zu bekommen, misslangen vollständig. Die Metallsalze von: Ca, Ba, Mg, Cu, u, Ag kristallisierten aus der konzentrierten wässerigen Lösung nicht, in Alkohol waren sie unlöslich, auch durch Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung der Salze konnte deren Kristallisation nicht bewirkt werden.

Zu Analysenzwecken wurde deshalb das Baryumsalz auf folgende Weise hergestellt. Wenige Gramm der durch Schmelzpunktbestimmung auf ihre Reinheit geprüften Säure wurden in Wasser gelöst und mit überschüssigem, chemisch reinem Baryumcarbonat gekocht. Vom ungelösten kohlensauren Baryt wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene abgedampft; der glänzend weisse Abdampfrückstand in einer Achatschale pulverisiert und im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Ein Teil desselben wurde zur Ermittlung des Gehaltes an Baryum benutzt und zwar wurde die Analyse folgendermassen ausgeführt: ca. 0,2 g des Salzes wurden in einem Platintiegel abgewogen (hier anschliessend sei bemerkt, dass das Baryumsalz der Säure hygroskopisch ist) und mit einigen Tropfen konzentrierter, reiner Schwefelsäure auf dem Sandbade mehrmals vorsichtig abgeraucht und hierauf geglüht. Aus dem Glührückstand ($BaSO_4$) wurde der Gehalt von Baryum berechnet.

Angewandte Substanzmenge	0,22669 g
Erhaltenes $BaSO_4$	0,11808 g.

Diesen Zahlen entspricht ein Prozentgehalt an Baryum von 30,64 %.

Dies entspricht aber einer e i n basischen Säure von der Formel:

$$Ba\begin{matrix}OO\,C_7\,O_2\,H_7\\OO\,C_7\,O_2\,H_7\end{matrix}$$

Denn wäre die Säure z w e i basisch

$$Ba\,O_4\,C_7\,H_6,$$

so müsste sich ein Gehalt an Baryum von 47,14 % ergeben haben.

Hier anschliessend wurde eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung des Baryumsalzes der Säure durchgeführt. Das Salz wurde wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften in einem, mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschliessbaren Wägeröhrchen abgewogen.

Die Elementaranalyse, welche mit 0,2007 g Substanz ausgeführt wurde, lieferte 0,2754 g CO_2 und 0,0627 g H_2O, dies entspricht einem Prozentgehalt von

	% C	% H	% Ba
gefund. Wert	37,42	3,50	30,64
theoret. Wert	37,35	3,15	30,70

Um die Basizität der Säure auch noch auf einem anderen Weg festgestellt zu haben, wurde eine gewogene Menge, 0,1515 g, derselben in destilliertem Wasser gelöst, ein Tropfen Phenolphtaleïn hinzugegeben und diese Lösung $\frac{n}{10}$ Normalsodalösung, hergestellt aus geglühtem Bicarbonat titriert. Nachdem Farbenumschlag eingetreten war, ergab sich durch Rechnung aus der verbrauchten Sodalösung 4,8 ccm die Einbasizität der Säure. Es sei jedoch bemerkt, dass sich Phenolphtaleïn hier als Indikator nicht besonders eignet, da die bei der Neutralisation eintretende Rotfärbung sehr bald wieder verschwindet.

Herstellung des Aethylesters der Säure.

Um auch die Carboxylgruppe als solche nochmals zu agnoszieren, wurde versucht, den Aethylester der Säure herzustellen.

20 g Carbonsäure wurden in 80 g absolutem Alkohol gelöst und hiezu langsam unter Umschwenken 20 g conc. Schwefelsäure fliessen lassen. Das Ganze wurde dann auf ein Wasserbad gesetzt und ca. 3 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, hierauf der überschüssige Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen. Die erkaltete, wässerige Lösung wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit etwas Wasser gewaschen und der Aether abdestilliert. Im Destillationskolben blieb ein gelbbraunes, sehr angenehm riechendes Oel zurück, welches nun für sich destilliert wurde. Das Thermometer stieg bei dieser Operation langsam bis ca 110°, hierauf rasch bis 200°, bei welcher Temperatur die Hauptmenge etwas gelblich gefärbt überging, bei 208° trat Zersetzung ein. Das zwischen 200 und 205° übergegangene Produkt wurde nun mehrmals für sich de-

stilliert, hiebei stieg das Quecksilber im Thermometer rasch bis 205°, bei welcher Temperatur die Hauptmenge des Esters wasserhell überdestillierte. Der so gereinigte, sehr angenehm (nach Melonen) riechende Ester zeichnete sich durch einen äusserst bitteren Geschmack aus. Ausbeute ca. 8 g. Siedepunkt 205°.

Analyse des Aethylesters der Säure.

Die Verbrennung des Esters wurde in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen unter Anwendung von Kupferoxyd als Oxydationsmittel ausgeführt. Zu diesem Zweck wurden die oben erhaltenen 8 g desselben nochmals destilliert. Abgewogen wurde der Ester in einem zarten Glasbäschen mit Capillare, welches in der Verbrennungsröhre zerstossen wurde.

0,20945 g des Esters lieferten 0,45285 g CO_2 und 0,1268 g H_2O. In Prozente ausgedrückt ergibt sich:

% C	% H	% O
58,96	6,78	34,36.

Die theorethischen Werte für einen Aethylester von der Formel:

$$C_6 H_7 O_2 CO O C_2 H_5$$

müssten sein:

% C	% H	% O
58,65	6,58	34,5.

Molekulargewichts-Bestimmung der Säure.

Bevor nun auf die weitere Untersuchung des Körpers eingegangen wurde, berechnete ich, nachdem durch das Resultat der vorausgegangenen Untersuchung bewiesen war, dass man es mit einer einbasischen Säure zu tun hat, nach der Methode von Biltz das Molekulargewicht.

Nach obiger Analyse enthält das Baryumsalz der Säure 30,64 % Baryum, es bleibt demnach ein Säurerest von 69,36 % übrig, sonach kommt auf ein Atom Baryum = 137,4 ein Säurerest von

$$\frac{69{,}36 \cdot 137{,}4}{30{,}64} = \frac{9530064}{30640} = 311$$

übrig. Addiert man zu 311 die zwei durch Baryum ersetzten Wasserstoffatome hinzu, so erhält man ein Molekulargewicht der Säure von 313. Berücksichtigt man nun ferner, dass die Säure einbasisch ist, das Molekül Baryum aber zwei Säurereste zu binden vermag, so ergibt sich für das Molekulargewicht die Hälfte d. i. 156,5, das Molekulargewicht eines Körpers von der Formel $C_7 H_8 O_4$ ist 156,08.

Nun wurde daran gegangen, in die Natur der Säure einen näheren Einblick zu gewinnen. Dem entsprechend seien folgende charakteristische Eigenschaften der Säure vorangeschickt. Beim Verbrennen an der Luft verbreitet die Säure einen eigentümlichen, karamelartigen Geruch. Von Kaliumpermanganat-Lösung wird die wässerige Lösung des Körpers schon in der Kälte rapid oxydiert. Diese Erscheinung würde ja an und für sich auf doppelte Bindung schliessen lassen, allein beim Kochen der essigsauren Lösung der Säure mit Brom trat keine Entfärbung ein und Bromwasserstoff spaltete sich ab, Anlagerung von Brom findet also nicht statt, dies spricht gegen Doppelbindung. Mit Eisenchlorid gibt die Säure nicht mehr, die für Phenole charakteristische Färbung, auch bleibt sie gegenüber der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure beständig. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig.

Herstellung des Hydrazons.

Da bis jetzt festgestellt war, dass zwei Sauerstoffatome der Säure in Form der Carboxylgruppe vorhanden sind, dass ferner durch das Nichtreagieren der Säure mit Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid nicht anzunehmen ist, dass die beiden übrigen Sauerstoffatome als Alkoholgruppen vorhanden sind, lag nahe, auf die Anwesenheit von Keton- und Aldehydgruppen die Säure zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde zunächst versucht, ein Hydrazon herzustellen. Ein Versuch, von der Säure selbst das Hydrazon zu machen, misslang, offenbar wirkte die Anwesenheit der Carboxylgruppe auf das Phenylhydrazin ungünstig, deshalb wurde diese Reaktion mit dem Aethylester der Säure wiederholt.

2 g desselben wurden in Alkohol gelöst und mit der, für zwei Ketongruppen entsprechenden alkoholischen Phenylhydrazinlösung zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in Wasser gegossen; es schied sich sofort ein gelber, fester Körper aus, der aus Methylalkohol in sehr schönen gelben Nadeln kristallisierte. Schmelzpunkt des Hydrazons 96°. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

$$(C_5H_7O)\underset{\boxed{\;O \quad + H_2\;}NNHC_6H_5}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}\,COOC_2H_5 = (C_5H_7O)\underset{NNHC_6H_5}{\underset{\|}{C}}\,COOC_2H_5$$

Das auf diese Weise hergestellte Hydrazon hielt sich leider nicht, es verschmierte schon nach kurzer Zeit; für Zwecke der Analyse erschien es deshalb ungeeignet.

Herstellung des Semicarbazons.

Nach Thiele und Stange [7] bilden aber Ketone und Aldehyde mit Semicarbazid ($NH_2 NH CO NH_2$) sehr schön kristallisierende gut haltbare Semicarbazone. Es wurde deshalb versucht, ebenfalls aus dem Aethylester ein solches herzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden 13 g Hydrazinsulfat in 100 g Wasser in der Wärme gelöst und mit 5,5 g kalzinierter, trockener Soda neutralisiert. Nach dem Erkalten wurde ein kleiner Ueberschuss an Kaliumcyanat zugegeben (8,8 g) und über Nacht stehen lassen. Es schied sich eine kleine Menge Hydrazindicarbonamid aus, die sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure noch etwas vermehrte.

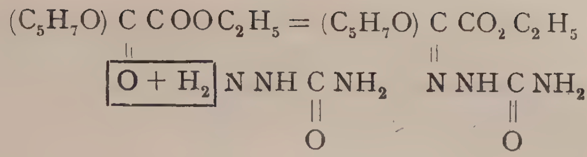
$$3\,NH_2 NH_2 . H_2 SO_4 + 3\,Na_2 CO_3 + 4\,KCNO + H_2O =$$
$$2\,NH_2 NH CO NH_2 + NH_2 CONH + 4\,KOH + 3\,Na_2$$
$$SO_4 + 3\,SO_2$$

$NH_2 CONH$ — Hydrazindicarbonamid

Vom Hydracindicarbonamid wurde abfiltriert und das saure Filtrat mit 3 g Aethylester direkt geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit schied sich an der Oberfläche ein weisser, käsiger Niederschlag ab, welcher abfiltriert, nach dem Waschen mit kaltem Wasser auf dem Tonteller getrocknet wurde. Der Körper erwies sich als schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, dagegen als leicht löslich in warmen Wasser, Alkohol und Essigäther. Aus warmen Wasser kristallisierte er in sehr schönen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 110 °.

---

[7]) B 27,31.



Zur nun folgenden Analyse wurde das mehrmals aus Wasser umkristallisierte, bei 112° im Thermostaten getrocknete, fein pulverisierte Produkt verwendet. Zur Stickstoffbestimmung nach der Methode von Dumas wurden 0,2067 g Substanz angewendet. Die Temperatur betrug 17°, der Barometerstand 721 mm. Erhalten wurden 33,8 ccm Stickstoff, d. i. 0,03717 g oder in Prozente ausgedrückt 17,97 %.

Bei der nun folgenden Elementaranalyse wurden 0,2124 g Substanz angewendet, diese lieferten 0,3864 g CO_2 und 0,1296 g H_2O also 49,61 % C und 6,84 % H.

	% C	% H	% N
Die theoretischen Werte für ein Disemicarbazon des Esters wären nun:	44,23	6,09	28,23
Die theoretischen Werte für ein Monosemicarbazon:	49,73	6,27	17,45
Die gefundenen Werte:	49,61	6,84	17,97

Aus diesem Resultat ergibt sich also, dass der hergestellte Körper ein Monosemicarbazon des Aethylesters der Säure darstellen muss.

Zunächst trat nun die Frage heran, ob die Bildung dieses Semicarbazons durch die Anwesenheit einer Aldehyd- oder einer Ketongruppe bedingt wurde.

Aldehydgruppen scheinen schon in dem Körper deswegen nicht vorhanden zu sein, da beim Behandeln der Säure mit Alkalien keine Verharzung eintritt und auch die für Aldehyde charakteristische Fuchsinreaktion versagt.

Dagegen spricht für die Ketongruppe, dass der Ester der Säure, gleich dem Acetessigester Metallsalze zu bilden vermag, welche Eigenschaft ja auf den azidifizierenden Einfluss der C = O-Gruppe neben Methylengruppen beruht.

Die Anwesenheit der Methylengruppen neben Ketongruppen suchte ich durch die Herstellung des Oxims aus dem Natriumsalz des Aethylesters zu beweisen.

Zu diesem Zweck wurden zu 2 g des Esters die entsprechende Menge Natriumalkoholat zugegeben. Es trat sofort unter Lösung die für die Salzbildung charakteristische Gelbfärbung auf. Nun wurde die entsprechende Menge frisch destillierten Amylnitrits zugesetzt und das Ganze am Rückflusskühler einige Zeit gekocht und hierauf in Wasser gegossen. Da sich auch nach einigem Stehenlassen nichts ausschied, wurde die Lösung ausgeäthert. Nachdem der Aether verdampft war, blieb ein gelblich weisser Körper zurück, der zwar nach einer qualitativen Untersuchung Stickstoff enthielt, trotzdem aber, wegen seiner Löslichkeit in Wasser, das Oxim nicht darstellen dürfte. Eine Elementaranalyse konnte leider nicht gemacht werden, da sich der Körper schon nach kurzer Zeit zersetzte.

Oxydieren der Säure.

Ueber die Natur des 4. Sauerstoffatoms brachten die bis jetzt gemachten Derivate und deren Analysen keinen Aufschluss. Es wurde deshalb versucht, da, wie bereits oben gesagt, die Säure sich sehr leicht oxydieren lässt, durch die Oxydationsprodukte derselben darüber Aufklärung zu erhalten.

Allein es zeigte sich, dass die Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht geeignet ist, denn sowohl in der Wärme, als auch in der Kälte schreitet die Verbrennung mit demselben bis zum Kohlendioxyd weiter, so dass als Endprodukt der Reaktion schliesslich nur Kaliumcarbonat resultiert. Auch jenes Verfahren, nach welchem man zur Mässigung der Oxydationswirkung des Permanganats Magnesiumsulfat zusetzt, was bezweckt, dass das verstärkend wirkende Kaliumhydroxyd in Magnesiumhydroxyd umgesetzt wird, hatte keinen entsprechenden Erfolg. Es resultierte zwar ein rötlich gelber, gelatinöser Körper von aldehydartigem Geruch, der jedoch nicht zum Kristallisieren zu bringen war, und auch seinem Aeusseren nach einem Zersetzungsprodukte glich, also zur weiteren Untersuchung nicht geeignet erschien.

Versuche zur Spaltung der Säure.

Nun wurde versucht, durch Spaltung der Säure einen Einblick in ihre Konstitution zu gewinnen, und zwar wurde analog der von J. Wislicenus[8] für die Säurespaltung des Acetessigesters angegebenen Methode verfahren.

5 g der Säure wurden mit 40 g konzentrierter Kalilauge mehrere Stunden gekocht. Hierauf wurde in der Kälte in die alkalische Lösung so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis alle Lauge in Carbonat umgewandelt war und hierauf versucht, die Lösung zur Trockene abzudampfen, um sie mit Alkohol ausziehen zu können. Auf dem Wasserbade war dies nicht zu erreichen, da eine schmierige Masse zurückblieb. Deshalb wurde dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure

---

[8]) 186, 214.

schwach angesäuert und das Ganze in einen Kolben gebracht und versucht, ob die neu entstandenen Säuren mit Wasserdampf überzutreiben sind. Es zeigte sich nun zwar, dass eine schwach grünlich gefärbte Säure überging, die aber, obwohl der Versuch des öfteren variiert wurde, nur in sehr geringen Mengen erhalten werden konnte, so dass ihre Identifizierung nicht gelang. Durch Ausäthern des Kolbenrückstandes konnten keine Säuren isoliert werden.

Verhalten der Säure gegen JH.

Nachdem durch Oxydation der Säure kein Fortschritt erzielt worden war, wurde untersucht, ob sich dieselbe nach der von C. Gräbe[9] empfohlenen Weise mit JH reduzieren lässt. Es wurde zu diesem Zweck 0,5 Carbonsäure mit 5 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° zusammen mit 1,5 g rotem Phosphor in einem Bombenrohr eingeschmolzen und dasselbe nach und nach auf 185°, bei welcher Temperatur es einige Zeit belassen wurde, erhitzt. Beim Herausnehmen der erkalteten Röhre aus dem Ofen zeigten sich hellglänzende Kristallblättchen von Phosphoniumjodid, sämtlicher roter P. erwies sich aufgebraucht. Beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff. Durch Lösen des Röhreninhalts in Wasser entwickelte sich durch Zersetzung des Phosphoniumjodids stürmisch HJ und PH_3. Von dem sich etwas ausscheidenden Jod wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade ziemlich konzentriert und hierauf mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Der Aether färbte sich gelb, nachdem auch der Aether verdunstet war, blieb eine geringe Menge

[9]) B 1875, 290.

einer gelben, gelatineartigen Masse zurück, die weiter zu untersuchen nicht möglich war, da sie weder zum Erstarren noch zum Kristallisieren zu bringen war, und man deswegen über den Grad ihrer Reinheit keine Kontrolle hatte.

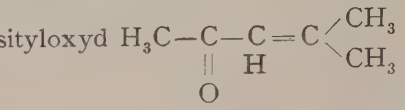
Erhitzen der Säure mit Wasserdampf unter Druck.

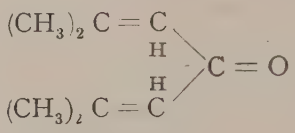
Der Versuch, die Säure zu hydrieren, misslang ebenfalls. 1 g der Carbonsäure wurde mit 2,5 g Wasser in einem zugeschmolzenen Bombenrohr langsam auf 200° erhitzt und diese Temperatur 2 Stunden lang gehalten. Beim Herausnehmen der wässerigen Lösung zeigte sich nach dem Verdampfen des Wassers, durch Schmelzpunktsbestimmung des Rückstandes, dass der Körper nicht angegriffen worden war.

Verhalten der Säure beim Erhitzen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass man durch Destillation der Carbonsäure mit gelöschtem Kalk durch Kohlendioxydabspaltung einen, um einen Kohlenstoff ärmere Körper erhalten könnte, wurden 12 g der Säure mit der dreifachen Menge, frischbereiteten, gelöschten Kalk gemischt und das Gemenge in einer Retorte mit der direkten Flamme erhitzt. Nachdem alles Wasser übergegangen war, destillierte in die Vorlage ein bräunliches, aromatisches Oel. Dasselbe wurde zu seiner Reinigung mit Wasserdampf nochmals übergetrieben, wodurch es etwas heller gefärbt wurde. Die Ausbeute betrug 5 g.

Wegen seines pfeffermünzartigen Geruches glaubte ich zuerst, dass das

Oel Mesityloxyd 

oder Phoron 

sei, oder diese Körper wenigstens enthielte. Es wurde deshalb, um es rein zu erhalten und um zugleich seinen Siedepunkt zu bestimmen, nochmals für sich in einem Fraktionskölbchen destilliert. Hiebei zeigte sich nun, dass das Oel keinen einheitlichen Körper darstellen kann, denn das Thermometer stieg bei der Destillation konstant, bis weit über 250°. (Bis 250° wurde das Destillat für sich aufgefangen, da von hier an Zersetzung eintrat.)

Ein Versuch, von dem zuletzt erhaltenen Oel, auf die oben beschriebene Weise ein Hydrazon und ein Semicarbazon herzustellen, scheiterte in beiden Fällen.

Nun wurde das in einem Fläschchen befindliche Oel in eine Kältemischung gestellt. Schon nach kurzer Zeit schied sich eine geringe Menge eines gelben, kristallinischen Körpers von furfurolartigem Geruch ab, der abfiltriert den Schmelzpunkt 94° zeigte, deshalb mit Mesityloxyd (Siedepunkt 130°) und Phoron (Schmelzpunkt 28°) nicht identisch sein konnte. In Aether und Essigäther löste er sich sehr leicht. Leider konnte er wegen der geringen Ausbeute ca. 0,2 g (die Säure selbst schon ist nur auf sehr langwierigem, mühseligem Wege herzustellen) nicht näher untersucht werden; seine Herstellung im Grossen, mit darauffolgender Elementaranalyse aber würde voraus-

sichtlich für die Konstitution der Säuren nicht aufklärend wirken, da sein Entstehen der Einwirkung einer sehr hohen Temperatur zu verdanken ist, bei welcher nicht kontrollierbare Prozesse zu seiner Bildung beitragen können.

Destillation im Vakuum.

Es wurde nun versucht, ob sich die Säure nicht im Vakuum unzersetzt destillieren lässt. Zu diesem Zweck wurden zunächst folgende vorbereitende Reagensrohrversuche gemacht. 0,5 g der Säure wurden in einem Reagensrohre in einem Oelbade successive bis 140° erhitzt und auf letztere Temperatur einige Stunden belassen. Beim Herausnehmen aus dem Oelbade und nach dem Erstarren der geschmolzenen Masse erwies sie sich als vollkommen unzersetzt. Die Temperatur wurde nun auf diese Art allmählich bis 180° gesteigert, ohne dass am Körper eine Wesensänderung wahrgenommen wurde. Ein Sublimieren der Säure im Rohr war ebenfalls nicht bemerkbar. Erst über 180° trat teilweise Zersetzung ein und es machte sich auch der charakteristische karamelartige Geruch bemerkbar.

Nach diesen Vorversuchen wurde zur eigentlichen Vakuumdestillation geschritten. 6 g der Säure wurden in einem Fraktionskolben, der mit einer Saugflasche in Verbindung stand, in einem Oelbad langsam auf 210° erhitzt. Das eingeschaltene Manometer zeigte 20 mm Druck. Im Innern des Fraktionskolbens stieg das Thermometer langsam bis 110° und nun ging ein gelbliches Oel über, bis die Temperatur aussen auf 260° und innen bis auf 210° gestiegen war, von da ab wurde der Fraktionskolben im Luftbad höher erhitzt, es destillierte nun ein gelber, fester Körper über, der

sich mit jenem identisch erwies, welcher durch Ausfrierenlassen aus obigem Oel erhalten wurde, das durch Destillation der Säure mit gelöschtem Kalk gewonnen worden war. Zugleich war damit bewiesen, dass der Kalk bei der Destillation keinen Einfluss auf den Körper ausübt. Aus dem zuerst übergegangenem Oel konnte jener gelbe Körper nicht mehr durch Erniedrigung der Temperatur abgeschieden werden, seine Trennung kann also durch Destillation erreicht werden. Ausbeute an Oel 3 g, an festem Körper ca. 0,4 g.

Zusammenfassung.

Fasst man die bis jetzt gewonnenen Eindrücke zusammen, so kommt man zu dem Schluss, dass man es bei der vorliegenden Säure mit keinem aromatischen Körper mehr zu tun hat. Denn das Nichtreagieren mit Eisenchloridlösung, ferner das Unvermögen, mit konzentrierter Salpetersäure einen Nitrokörper zu bilden, sind hiefür charakteristisch.

Ist die Carbonsäure aber eine aliphatische, so muss der Benzolkern an irgend einer Stelle aufgespalten worden sein.

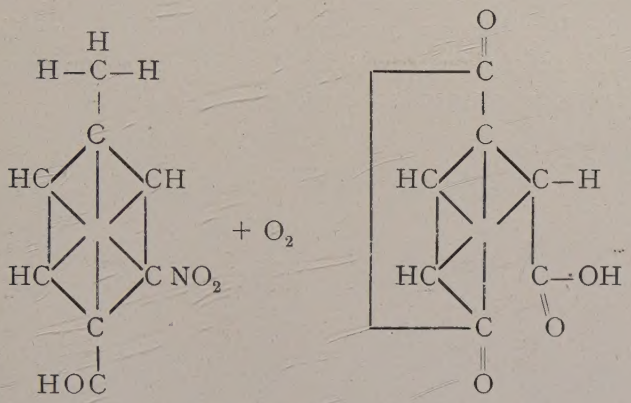
Wie oben bewiesen, enthält die Säure keinen Stickstoff mehr; beim Kochen ihrer Mutterlauge aber mit Natronlauge entwickelt sich Ammoniak. Damit ist bewiesen, dass der Stickstoff der Nitrogruppe unter dem Einfluss der rauchenden Schwefelsäure zu Ammoniak reduziert wurde und letzteres mit Schwefelsäure gebunden als Ammoniumsulfat in Lösung bleibt. Es ist nun wohl nahe liegend, dass an jenem Kohlenstoffatom, an welchem die Nitrogruppe gebunden war, die rauchende Schwefelsäure am heftigsten eingewirkt hat, und dass an diesem Kohlenstoffatom auch die Aufspaltung des Benzolkerns stattgefunden hat. Der weitere oxydierende Einfluss der rauchenden Schwefelsäure

wird nun besonders dort zur Geltung kommen, wo die Oxydation bereits begonnen hat, nämlich an der Hydroxylgruppe des Kresols und ferner an seiner leicht oxydierungsfähigen Methylgruppe. Die Bindung der Kohlenstoffatome aber unter einander wird sehr komplizierten Vorgängen zuzuschreiben sein, was schon daraus hervorgeht, dass sich beim Eingiessen des syrupösen Sulfurationsproduktes in Wasser Kohlensäure entwickelt; der Kohlenstoff der letzteren kann nur vom Nitrokresol stammen, die Analyse der Säure ergibt aber, dass in ihr sämtliche 7 Kohlenstoffatome des Kresols noch vorhanden sind; infolge dessen muss die rauchende Schwefelsäure auf einen Teil des Nitrokresols einen total zersetzenden Einfluss ausüben, es müssen sich Prozesse abspielen, die vorerst einer chemischen Kontrolle nicht unterzogen werden können.

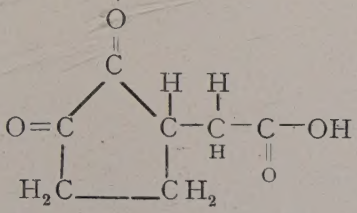
Der Gedanke, dass die Säure $C_7H_8O_4$ eine Lactoncarbonsäure darstellt, auf welchen ich durch den Geruch nach verbranntem Zucker, der beim Verbrennen des Körpers an der Luft auftritt, kam, musste schon deswegen wieder fallen gelassen werden, da sich sonst die Semicarbazon- und auch die Natriumsalzbildung des Esters nicht erklären liessen.

Alles in allem ist man deshab vorläufig genötigt, die hergestellte Säure $C_7H_8O_4$ für eine Diketoncarbonsäure zu halten, obwohl nur ein Monosemicarbazon von derselben erhalten werden konnte. Um sich nun eine Vorstellung von der Konstitution dieser Säure machen zu können, wird man wohl durch die Annahme folgender Prozesse den Tatsachen am nächsten kommen. Nimmt man, wie bereits oben begründet, an, dass die Aufspaltung des Kerns zwischen dem 3. und 4. Kohlenstoffatom vor sich geht, ferner, dass das 3. zur Carboxylgruppe, die Methyl- und Hydroxylgruppe zu Ketongruppen oxydiert werden, so ergibt

sich, wenn zwischen dem Methyl- und Hydroxylkohlenstoff Ringschluss stattfindet, was nach der Baeyerschen Spannungstheorie begründet werden könnte (Cyclopentanonbildung!) für die Säure $C_7H_8O_4$ mit aller Wahrscheinlichkeit eine Konstitution, gegen welche keine der beschriebenen Reaktionen spräche:



Werden die freiwerdenden Valenzen an Wasserstoff gebunden, so ergibt sich folgende Konstitution für die Säure:



Es wäre die Säure demnach eine 2,3 Diketoncyclopentamethylenessigsäure.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. G. Schultz im chemisch-technischen Institut der technischen Hochschule München ausgeführt.

Diesem, meinem hochverehrten Herrn Lehrer, sowie Herrn Privatdozenten Dr. Rohde spreche ich für die Bemühungen und Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.